

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-223372

(43)Date of publication of application : 11.08.2000

(51)Int.Cl.

H01G 9/058

C08K 3/16

C08L 65/00

H01B 1/06

H01G 9/038

(21)Application number : 11-025573

(71)Applicant : NISSIN ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 02.02.1999

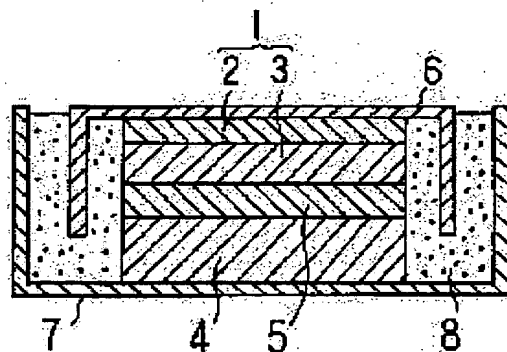
(72)Inventor : ICHIKAWA KASUMI
IINUMA TAKEHIKO

(54) CAPACITOR USING CONDUCTIVE POLYMER FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To lessen voltage dependence on capacitor capacitance and suppress capacitor reduction due to charging/discharging by forming at least one of two electrodes from a conductive polymer film made by the electrolytic polymerization with a dopant of polyanion, and using KF as a support electrolyte of an electrolytic liq.

SOLUTION: This capacitor comprises a polarizing electrode 1 with a conductive polymer film 3 formed on a polymer electrode 2 and a separator 5 interposed between a pair of this electrode 1 and the other polarizing electrode 4. The polymer film 3 is made by the polymerization with an support electrolyte composed of a polyanion salt, such as Na, 1,3,6-naphthalenetrisulfonate, the other electrode 4 is similar to the electrode 1 or utilizes an active C layer, etc., the separator 5 uses a polyamide nonwoven cloth, etc., and the electrodes 1, 4 and the separator 5 are dipped in an electrolytic liq. having a support electrolyte using KF.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-223372

(P2000-223372A)

(43) 公開日 平成12年8月11日 (2000.8.11)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
H 0 1 G 9/058		H 0 1 G 9/00	3 0 1 A 4 J 0 0 2
C 0 8 K 3/16		C 0 8 K 3/16	5 G 3 0 1
C 0 8 L 65/00		C 0 8 L 65/00	
H 0 1 B 1/06		H 0 1 B 1/06	A
H 0 1 G 9/038		H 0 1 G 9/00	3 0 1 D
審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 5 頁)			

(21) 出願番号 特願平11-25573

(22) 出願日 平成11年2月2日 (1999.2.2)

(71) 出願人 000003942

日新電機株式会社

京都府京都市右京区梅津高畝町47番地

(72) 発明者 市川 香澄

京都市右京区梅津高畝町47番地 日新電機株式会社内

(72) 発明者 飯沼 武彦

京都市右京区梅津高畝町47番地 日新電機株式会社内

(74) 代理人 100100147

弁理士 山野 宏 (外1名)

Fターム(参考) 4J002 CM011 GQ02

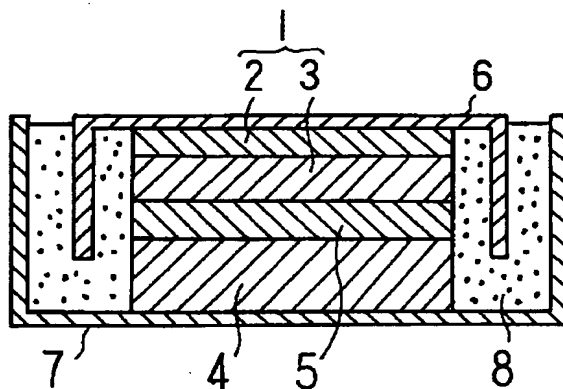
5G301 CA08 CA30 CD01 CD02

(54) 【発明の名称】 導電性高分子膜を用いたキャパシタ

(57) 【要約】

【課題】 キャパシタ容量の電圧依存性を小さくすると共に、繰り返し充放電による容量低下を抑制できる導電性高分子膜を用いたキャパシタを提供する。

【解決手段】 多価アニオンをドーバントとして電解重合合法により製膜した導電性高分子膜を少なくとも一方の電極材料とし、この電極を電解液に浸漬してなる導電性高分子膜を用いたキャパシタであり、この電解液の支持電解質としてKFを用いる。フッ素イオンはイオンサイズが小さいため、導電性高分子膜内でのイオンの移動がスムーズに行え、キャパシタ容量の電圧依存性を小さくすると共に、繰り返し充放電による容量低下を抑制できる。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 電解液が含浸された導電性高分子膜の電極の間にセパレータが介在される導電性高分子膜を用いたキャパシタにおいて、
前記電極の少なくとも一方は多価アニオンをドーバントとして電解重合法により製膜した導電性高分子膜で構成され、
前記電解液の支持電解質として KF を用いたことを特徴とする導電性高分子膜を用いたキャパシタ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、高エネルギー密度を実現する電気化学的キャパシタに関するものである。

【0002】

【従来の技術】 特開平 6-104142 号公報に記載の通り、多価アニオンをドーバントとして電解重合法により製膜した導電性高分子膜を電極材料として用いるキャパシタは、高エネルギー密度を有することが知られている。このような導電性高分子膜は、電解重合時の架橋によりマイクロポーラス状に形成される。このポア内にアニオンがドーブ、脱ドーブするため、その出入りが円滑に行われるようになり、高速充電が可能になると共に、容量が増大される。

【0003】 また、このような導電性高分子膜はキャパシタの電極として電解液に浸漬され、その電解液の支持電解質としては、1, 3, 6-ナフタレントリスルホン酸ナトリウム（以下、NTSNaと省略）などの多価アニオンの塩が使用されていた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、ここで用いる支持電解質は、アニオン（NTSイオン）サイズが大きいため、導電性高分子膜内でのイオンの移動がスムーズに行えず、

- ① キャパシタ容量の電圧依存性が高い
- ② 繰り返し充放電によるキャパシタ容量の低下が起こるなどの問題があった。

【0005】 従って、本発明の主目的は、キャパシタ容量の電圧依存性を小さくすると共に、繰り返し充放電による容量低下を抑制できる導電性高分子膜を用いたキャパシタを提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】 上記の目的を達成するため、本発明キャパシタは、電解液が含浸された導電性高分子膜の電極の間にセパレータが介在される導電性高分子膜を用いたキャパシタにおいて、前記電極の少なくとも一方は多価アニオンをドーバントとして電解重合法により製膜した導電性高分子膜で構成され、前記電解液の支持電解質として KF を用いたことを特徴とする。

【0007】 キャパシタの電解液における支持電解質を KF としてイオン半径の小さいフッ素イオンを使用する

ことで、導電性高分子膜内でのイオンの移動をスムーズにし、キャパシタ容量の電圧依存性を小さくすることができると共に、繰り返し充放電に伴って生じるキャパシタ容量の低下を抑制することができる。

【0008】 ここで、導電性高分子膜は、成膜時の電解液におけるドーバントとして多価アニオンを用いることで電解重合時の架橋によりマイクロポーラス状に形成される。このポア内にアニオンがドーブ、脱ドーブするため、その出入りが円滑に行われるようになり、高速充電が可能になると共に、容量が増大される。

【0009】 導電性高分子膜の成膜時における電解液に用いる多価アニオンとしては、複数のアニオンサイトを持つ単環炭化水素、縮合多環炭化水素、非環状炭化水素の誘導体などがある。アニオンサイトとしては、スルホン酸イオン、過塩素酸イオン、6フッ化ホウ酸イオン、6フッ化ヒ素イオン、ハロゲンイオン、リン酸イオン、硫酸イオン、硝酸イオンなどが挙げられる。単環炭化水素としては、ベンゼン、シクロヘキサンなどが、縮合多環炭化水素としては、ナフタレン、アントラセン、ナフタセン、フェナレンなどが、非環状炭化水素としては、炭素数が 5 以上のペンタン、ヘキサン、ペンテンなどが挙げられる。

【0010】

【発明の実施の形態】 以下、本発明の実施の形態を説明する。

（実施例） 図 1 は本発明キャパシタの概略断面図である。このキャパシタは、重合電極 2 上に導電性高分子膜 3 を形成した分極性電極 1 と、この分極性電極 1 と対をなす他の分極性電極 4 との間にセパレータ 5 を介在させたものである。

【0011】 導電性高分子膜 3 は、1, 3, 6-ナフタレントリスルホン酸ナトリウム（以下、NTSNaと省略）などの多価アニオンの塩を支持電解質とする電解液を用いて重合される。他の分極性電極 4 は分極性電極 1 と同様のものの他、活性炭層などを利用できる。セパレータ 5 にはポリアミド系不織布などが適切である。

【0012】 そして、これら分極性電極 1、4 およびセパレータ 5 は電解液中に浸漬されている。この電解液の支持電解質を KF とする。さらに、このような分極性電極 1、4 およびセパレータ 5 は蓋部 6 と底部 7 とからなる缶容器に収納され、蓋部 6 と底部 7 の間はバックリング 8 により封止・絶縁されている。

【0013】 （試験例） 上記のように電解液の支持電解質を KF としたキャパシタの有効性について次の検討を行った。

【0014】 まず、導電性高分子膜内でのイオンの移動をスムーズに行うには、イオン半径の小さい塩を支持電解質として用いれば良いと考え、ハロゲンアニオン（F⁻、Cl⁻、Br⁻、I⁻）とアルカリ金属カチオン（Li⁺、Na⁺、K⁺、Cs⁺）を組み合わせたものを選定し、

それらについて以下の評価を行った。

【0015】＜電位窓の評価＞文献調査を行った結果、カリウムカチオンとハロゲンアニオンを組み合わせた塩が水に対する溶解度が高く、水溶液の電気伝導度も高いことがわかったため、KF、KCl、KBr、KIの4種類について、次の方法で電位窓の測定を行った。

①KF、KCl、KBr、KIについて、各々1.0mol/lの水溶液を調製する。

②金電極を上記水溶液に浸漬し、SSCE参照電極を基準に+側に電位掃引を行い、電流値に変化のない安定な電位領域を測定した（KFのみ-側も測定）。

【0016】その結果、KCl、KBr、KIについては電位窓が狭く、使用不可能であることが判明した。これに対して、KFについては-1.0～+1.2Vの範囲で安定な電位領域を観察することができた。従って、アニオンをF⁻に決定した。

【0017】＜溶解度・電気伝導度・pHの評価＞電位窓の評価結果より、検討対象をLiF、NaF、KF、CsFの4種類に絞り、水に対する溶解度・水溶液の電気伝導度・pHの評価を実施した。その結果、表1に示すように、LiFは水に対して難溶であり、CsFについては水溶液が弱アルカリ性のため導電性高分子膜（ポリピロール膜）が劣化することが判明したので、これら2種類については検討対象外とし、残ったNaF、KFについてキャパシタ容量への影響を検討した。

【0018】

【表1】

	飽和溶解度 (mol/l)	電気伝導度 (S ^m ⁻¹)	pH
LiF	0.1	0.27(0.05mol/l 溶解時)	—
NaF	1.0	4.96(0.8mol/l 溶解時)	7
KF	8.2	8.5(1.0mol/l 溶解時)	7
CsF	—	8.9(1.0mol/l 溶解時)	9

【0019】＜キャパシタ容量への影響評価＞「溶解度・電気伝導度・pHの評価」の結果から、0.8mol/l-NaF水溶液と1.0mol/l-KF水溶液を用い、次のように繰り返し充放電試験を行って容量の安定性評価と電圧依存性評価とを実施した。

【0020】1V定電圧でキャパシタを充電後、1mAにて0.2Vまで定電流放電を行い、各電圧範囲における容量を求めることにより、電圧依存性を評価すると共に、その経時変化を追跡することで、容量安定性を評価した。なお、比較のため、1.0(mol/l)のNTSNa水溶液についても同様の評価を行った。

【0021】用いたキャパシタは次のように作製した。縦30mm、横10mm、厚さ60μmの金電極を縦10mmの深さまで1.0(mol/l)のNTSNaと0.2(mol/l)のピロールを含有する水溶液に浸漬し、SSCE参照電極基準で0.6Vの

定電位電解重合を重合電荷量15(C/cm²)まで行った。この膜を2枚作製し、厚さ0.06mmのポリアミド系不織布（セバレータ）を間に挟んでキャパシタを作製した。そして、このキャパシタを各水溶液（0.8mol/l-NaF水溶液、1.0mol/l-KF水溶液、1.0mol/l-NTSNa水溶液）中に固定した。

【0022】試験結果を図2～5のグラフに示す。図中、例えば、0.9Vの表示は0.9～0.8Vの電圧範囲での容量を示す。図2はKF水溶液を、図3はNaF水溶液を、図4はNTSNa水溶液を用いた場合の容量変化を示している。図2のグラフに示すように、KF水溶液を用いた場合、電圧の相違による容量のばらつきは最も小さく、また充放電の繰り返しによる容量の低下も小さい。これに対し、NaF水溶液を用いた場合（図3）、さらにはNTSNa水溶液を用いた場合（図4）、容量のばらつき及び容量低下が大きい。特に、電圧の高い領域で容量が小さく、このことはNTSNa水溶液を用いた場合において格別顕著である。

【0023】また、図5に示すように、NTSNa、NaF、KFの順にキャパシタ容量の電圧依存性が小さくなっており、KFを支持電解質とした場合に、最良のキャパシタ特性を示すことが判る。

【0024】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、支持電解質としてKFを使用することで、イオン半径の小さいフッ素アニオンを利用し、キャパシタ容量の電圧依存性を小さくすることができると共に、繰り返し充放電による容量低下も抑制することができる。

【図面の簡単な説明】

30 【図1】本発明キャパシタの概略断面図である。

【図2】KF水溶液を用いた場合のキャパシタ容量の経時変化を示すグラフである。

【図3】NaF水溶液を用いた場合のキャパシタ容量の経時変化を示すグラフである。

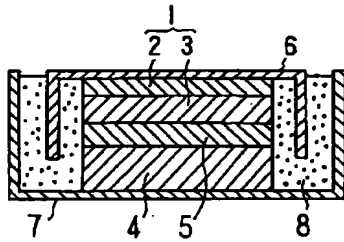
【図4】NTSNa水溶液を用いた場合のキャパシタ容量の経時変化を示すグラフである。

【図5】支持電解質の相違によるキャパシタ容量の電圧依存性を示すグラフである。

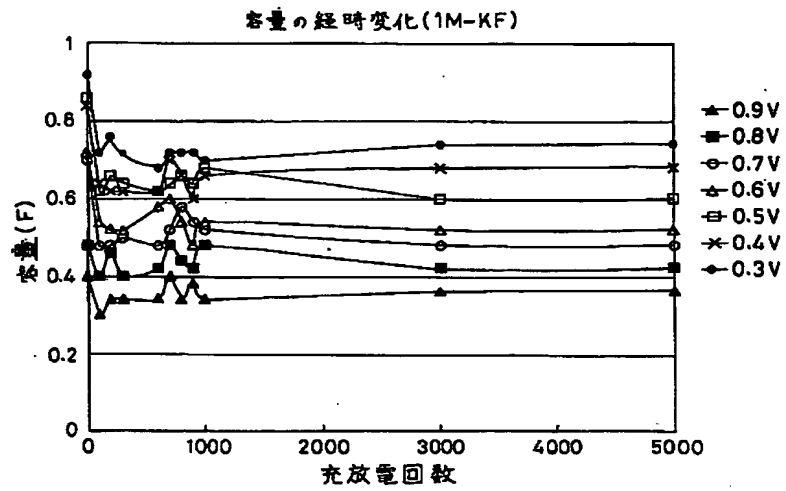
【符号の説明】

- 1 分極性電極
- 2 重合電極
- 3 高分子導電性膜
- 4 他の分極性電極
- 5 セバレータ
- 6 蓋部
- 7 底部
- 8 パッキング

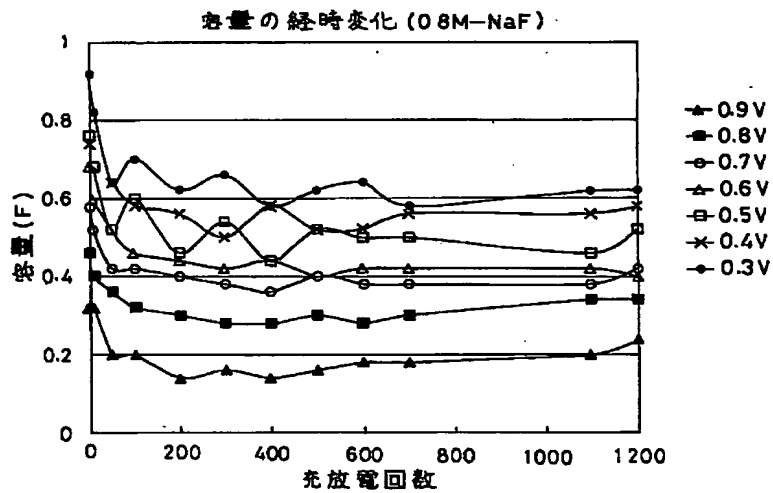
【図1】



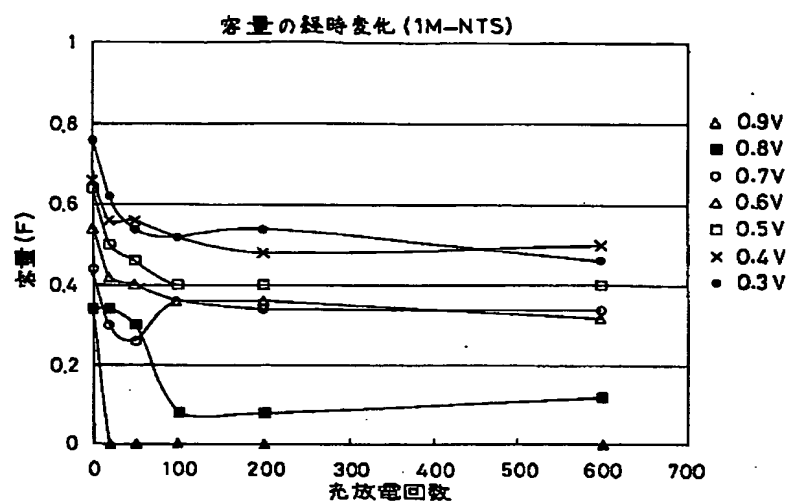
【図2】



【図3】



【図4】



【図5】

